

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-290094

(P2002-290094A)

(43) 公開日 平成14年10月4日 (2002.10.4)

(51) Int. CL ⁷	識別記号	FI	予-73-1 ⁷ (参考)
H05K 9/00		H05K 9/00	X 4F071
C08J 5/00	CER	C08J 5/00	CER 4J002
	CEZ		CEZ 5E321
C08K 7/00		C08K 7/00	
7/06		7/06	

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-89814 (P2001-89814)	(71) 出願人	00003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成13年3月27日 (2001.3.27)	(72) 発明者	坂井 秀敏 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 東レ株式会社東京事業場内
		(72) 発明者	棚橋 隆 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	沖田 茂 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 東レ株式会社東京事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電磁波シールド性材料およびその成形体

(57) 【要約】

【課題】 電磁波による機器の障害を防止するための優れた電磁波シールド性を有し、特に高周波領域のシールド性に優れた電磁波シールド材料およびそれからなる成形体を提供する。

【解決手段】 カーボンナノチューブと導電性微粉を特定量含有してなる熱可塑性樹脂材料からなる電磁波シールド材料およびそれからなる成形体。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開2002-290094

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンナノチューブ0.5～20重量%および導電性繊維5～50重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする電磁波シールド材料。

【請求項2】 前記シールド材料を厚み1mmの板状成形品にした場合にK E C法を用いて求めた周波数800MHzにおける電界強度シールドレベルが-30dB以下であることを特徴とする請求項1記載の電磁波シールド材料。

【請求項3】 前記導電性繊維が炭素繊維であることを特徴とする請求項1または2記載の電磁波シールド材料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか記載の電磁波シールド材料からなることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた電磁波シールド性を有する熱可塑性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、携帯端末、電器電子機器、家電用品、精密機器、医療機器および車両用電子機器などの分野において、電波による障害を防止するために使用されるシールド材料およびそれからなるシールド部材に関する。

【0002】

【従来の技術】情報化が進められている現代社会において、情報の効率的な伝達の必要性から、情報の処理形態の主流がアナログ方式からデジタル方式へと移行し、今日ではデジタル方式が定着しつつある。このデジタル方式による情報処理においては、見なる情報の高密度化を目的に、電子回路などの高周波数化が進められ、より高度な情報化が達成されている。

【0003】一般にデジタル回路では、用いられるクロック周波数によりノイズを発生するが、その反面、用いられる信号電圧が低いために、外来の電磁波ノイズにより影響を受けやすい。このため、デジタル回路を用いた電子機器類は、電磁波ノイズにより容易に誤動作を引き起こす可能性を秘めているといえる。

【0004】以上のような理由から、電気電子部品を内蔵する機器においては、電磁波ノイズを出さないことと、外来の電磁波ノイズの影響を受けないようにすることの両方の対策が求められる。電磁波ノイズ対策については、電子回路上での対策も必要であるが、電気電子部品を収納する筐体やシールド板などにより電磁波をシールドするという考え方が多い。

【0005】その主要な技術としては、導電性樹脂をシールド材として使用する方法、および樹脂製成形体に金属メッキ、金属蒸着、導電塗料などを施す方法などが提案されている。

【0006】しかるに、上記導電性樹脂によりシールド

2

する方法は、炭素繊維や金属繊維などの導電性物質を樹脂に混合して成形する方法であるが、導電性物質が絶縁体の樹脂で覆われるために、十分な導電性が得られない。また、十分な導電性を得ようとして導電性物質を多量に添加したり、炭素繊維の繊維長を長くする方法などが考えられているが、これらの方法によっても、より高度な電磁波シールド性が要求される場合には未だ十分な改善効果が認められない。

【0007】また、樹脂製成形体に金属メッキ、金属蒸着、導電塗料などを施す方法によれば、優れたシールド効果は得られるが、十分な膜厚を形成しない限り満足すべきシールド効果が得られず、そのために加工時間が長くなったり、作業工程が増えたりすることから、作業性や加工コストなどが問題となっている。さらに、低周波数領域では十分な効果が見られたとしても、800MHz付近の高周波領域になるとシールド特性が低下するという性質も有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した従来の問題を解消し、電磁波による機器の障害を防止するための優れた電磁波シールド性を有し、特に高周波領域のシールド性に優れた熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド材料およびそれからなる成形体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の電磁波シールド材料は、カーボンナノチューブ0.5～20重量%および導電性繊維5～50重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする。

【0010】なお、本発明の電磁波シールド材料においては、前記シールド材料を厚み1mmの板状成形品にした場合にK E C法を用いて求めた周波数800MHzにおける電界強度シールドレベルが-30dB以下であること、および前記導電性繊維が炭素繊維であることが、いずれも好ましい条件として挙げられる。

【0011】また、本発明の成形体は、上記の電磁波シールド材料からなることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳述する。

【0013】本発明において用いる熱可塑性樹脂には特に制限はなく、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン/α-オレフィン共重合体などのオレフィン系樹脂、シンジオタクチックポリスチレン、AS樹脂（アクリロニトリル/スチレン共重合体）、ABS樹脂（アクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体）、HIPS（ハイインパクトポリスチレン）などのスチレン系樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族系ポリアミドおよびこれらの

(3)

特開2002-290094

3

共重合体、6T/66、6T/6、6T/12、6T/610、6I/66、6T/6I、6T/6I/66などの6T系あるいは6I系共重合体（6Tはヘキサメチレンテレフタレート単位を、6Iはヘキサメチレンイソフタレート単位を表す）などのナイロン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6-ナフタレート、ポリブチレン2,6-ナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレートなどの非液晶ポリエステル系樹脂およびこれらの共重合体、液晶ポリエステル、ポリフェニレンスルフィドに代表されるポリアリーレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、およびポリアセタール（ホモポリマー、コポリマー）などが挙げられるが、中でも薄肉成形品を得ようとする場合には、流動性に優れるポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン6、ナイロン66、6T/66、6T/6、6T/61、6T/6I/66、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、液晶ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、およびポリアセタール（ホモポリマー、コポリマー）などの結晶性熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。

【0014】本発明で使用されるカーボンナノチューブとは、炭素六角網面が円筒状に閉じた単層構造あるいはこれらの円筒構造が入り子状に配置された多層構造をした材料のことである。カーボンナノチューブは、単層構造のみから構成されていても多層構造のみから構成されていても良く、単層構造と多層構造が混在していてもかまわない。また、部分的にカーボンナノチューブの構造を有している炭素材料も使用することができる。なお、カーボンナノチューブという名称の他にグラファイトフィブリルナノチューブといった名称で称されることもある。

【0015】カーボンナノチューブは、例えば炭素電極間にアーク放電を発生させ、放電用電極の陰極表面に成長させる方法、シリコンカーバイドにレーザービームを照射して加熱・昇華させる方法、および遷移金属系触媒を用いて炭化水素を還元雰囲気下の気相で炭化する方法などによって製造することができる。製造方法の違いによって得られるカーボンナノチューブのサイズや形態は*

$$\text{重量平均繊維長 (Lw)} = \Sigma (\rho \pi r^2 L_i \times L_i) / \Sigma (\rho \pi r^2 L_i) \quad (1)$$

ただし、 ρ ：導電繊維の密度

r ：導電繊維の半径

L_i ：i番目の導電繊維の長さ。

【0022】また、本発明の電磁波シールド部材を構成する熱可塑性樹脂組成物には、機械物性、成形性および表面外観など損なわない範囲で、酸化防止剤、耐熱剤、難燃剤などの熱可塑性樹脂の改質剤や、ガラス繊維、チタン酸カリウミスカ、酸化亜鉛ウミスカ、硝酸アルミウ

4

*変わって来るが、いずれの形態のものも使用することができる。

【0016】本発明におけるカーボンナノチューブの配合量は、成形時の流動性、得られる成形品の比重および強度、シールド性の観点から、熱可塑性樹脂組成物全体の0.5～20重量%であることが好ましい。より好ましくは1～15重量%である。

【0017】本発明において用いる導電性繊維としては、導電性を有する繊維であれば特に制約は無く、銅、ニッケル、銀などの金属繊維、炭素繊維、およびガラス繊維や炭素繊維に金属をメッキした繊維などが挙げられる。中でも、カーボンナノチューブとのなじみ易さに優れる点で、炭素繊維が好ましく用いられる。

【0018】本発明で用いる炭素繊維には特に制約は無く、石油精製時の残渣であるピッチを原料とするピッチ系炭素繊維、およびポリアクリル繊維を原料とするポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維などを使用することが可能であり、繊維径が直径0.5～15 μm 、引張強度が1～7GPa、引張弾性率が40～400GPaの炭素繊維が好適なものとして挙げられる。

【0019】本発明における熱可塑性樹脂組成物中の導電性繊維の配合量は、機械物性、成形性および成形体表面の外観の面から、熱可塑性樹脂組成物全体の、5～50重量%であり、好ましくは、10～40重量%である。導電繊維が少なすぎると十分な電磁波のシールド特性および機械物性が得られず、多すぎると成形性（流動性）が悪くなるばかりか、成形体の表面外観も悪化するため好ましくない。

【0020】本発明において、熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド部材内に存在する導電繊維の重量平均繊維長(Lw)とこの導電繊維の径(d)との関係(Lw/d)は、10～150であることが好ましく、さらに好ましくは15～100、特に好ましくは20～75であることが、機械的物性、導電性、成形性および成形体表面の外観の点で推奨される。

【0021】熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド部材の導電繊維長および繊維径は、成形体を500℃×5時間アルゴンガス雰囲気下において焼結させて残った灰分から、任意の1000本の導電繊維について顕微鏡観察により測定することができる。なお、繊維の重量平均繊維長(Lw)は、下記式(1)で表される。

イスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、金属繊維などの繊維状充填剤や、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、タルク、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マ

特開2002-290094

(4)

5

グネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの非繊維状充填剤を配合することも可能であり、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を2種類以上併用することも可能である。

【0023】本発明で用いられる熱可塑性樹脂組成物の調製方法には特に制限はないが、原料の混合物を単軸あるいは2軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなど通常公知の熔融混合機に供給して180〜450℃の温度で混練する方法などを例として挙げることができる。また、原料の混合順序にも特に制限はなく、全ての原材料を配合後上記の方法により熔融混練する方法、一部の原材料を配合後上記の方法により熔融混練しさらに残りの原材料を配合し熔融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後単軸あるいは2軸の押出機により熔融混練中にサイドフィーダーを用いて残りの原材料を混合する方法などのいずれの方法を用いてもよい。また、少量添加剤成分については、他の成分を上記の方法などで混練しベレット化した後、成形前に添加して成形に供することももちろん可能である。

$$\text{電界強度シールドレベル (dB)} = 20 \log (E_1 / E_0) \quad (2)$$

ただし、 E_0 ：シールド材を置かない場合の電界受信源のレベル (V/m)

E_1 ：シールド材を置いた場合の電界受信源のレベル (V/m)。

【0028】本発明の電磁波シールド材料は、電磁波による機器の誤動作や人体への悪影響が懸念される携帯端末、電器電子機器、家電用品、精密機器、医療機器および車両用電子機器などの電磁波シールド部品の成形体として好適に使用される。

【0029】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。実施例および比較例の中で記述する曲げ強度と曲げ弾性率はASTM-D790に従って測定した。電磁波シールド性は電界のシールド特性をKEC法（アンリツ（株）製MA8602B）で測定した。

【参考例1】

（PPSの製造）攪拌機付きオートクレーブに、水酸化ナトリウム水溶液4.67kg（水酸化ナトリウム25モル）、50%水酸化ナトリウム2kg（水酸化ナトリウム25モル）ならびにN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す。）8kgを仕込み、攪拌しながら徐々に昇温し、水3.8kgを含む溜出水4.1Lを除去した。残留混合物に1.4-ジクロロベンゼン3.75kg（25.5モル）ならびにNMP2kgを加えて230℃で1時間加熱した。反応生成物を温水で5回洗浄後、90℃、pH4の酢酸水溶液25L中に投入し、

5

*【0024】本発明で用いられる熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波を遮蔽するシールド材料は、射出成形、押出成形、圧縮成形、吹込成形および射出圧縮成形など各種公知の成形法により成形体を得ることが可能であり、なかでも射出成形により成形することが好ましい。

【0025】かくして得られる熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド材料は、電磁波の周波数800MHz未満の領域よりも、800MHz以上の領域で高いシールド性を有することが大きな特徴である。

【0026】電界強度のシールドレベルはKEC法の装置を用い、本発明の電磁波シールド材料を厚みを1mmの板状成形品（縦、横のサイズは測定装置における所定のサイズとする）にして測定され、下記式（2）によって表される方法で決定される。具体的には、本発明のシールド材料からなる厚み1mmの板状成形品を、電界発信源と電界受信源を遮断する様に設置して求める。本発明の電磁波シールド材料は多くの場合、周波数800MHzの領域で-30dB以下に電界強度を減衰することが可能であり、より好ましい懸念においては-35dB以下のレベルが達成可能である。電磁波シールドレベルが上記上限より小さいと、電磁波を十分に遮蔽することができる。

【0027】

1時間攪拌した。ポリフェニレンスルフィド樹脂を透過し、濾液のpHが7になるまで90℃のイオン交換水で洗浄した後、80℃で24時間真空乾燥した。長さ31.75mm、径2.10mmのオリフィスを用い、温度316℃、荷重20gで測定した時のメルトフローレート（MFR）は870g/10min、450〜500℃で炭化させた後、538℃で6時間灰化させた時の灰分残量は0.19重量%であった。

【参考例2】（カーボンナノチューブの製造）径7mm、長さ48mmのグラファイト製スティックに、先端から中心軸に沿って径3mm、深さ29mmの穴を開け、この穴にロジウム：白金：グラファイト=5：5：2の混合粉末を詰めてカーボンナノチューブ製造用陽極を作成した。一方、99.998%純度のグラファイトからなる径14mm、長さ31mmの陰極を作成した。これらの電極を真空チャンバーの中に設置し、純度99.9%のヘリウムガスでチャンバー内部を置換し、直流アーク放電を行った。陽極と陰極の間隔を常に1〜2mmに制御し、圧力600torr、電流70Aで放電を行った。陰極上に生成したカーボンナノチューブを取り出した。内径5nm、外径10nm、長さ1〜10μmの単層および複層のグラファイト層からなるカーボンナノチューブが得られた。

【実施例および比較例で用いた配合材】

PPS樹脂：上記参考例1の製造方法で得たPPS樹脂

PBT樹脂：“トレコン”1401X31（京製）

(5)

特開2002-290094

7

カーボンナノチューブ：上記参考例2の製造方法で得たカーボンナノチューブ

導電性繊維：炭素繊維「トレカ」T-300SC、平均繊維径6μm、長さ10mmのチョップドストランド（束製）

ガラス繊維：TN717、平均繊維径13μm、長さ10mmのチョップドストランド（日本電気ガラス製）。

[実施例1～5、比較例1～8]熱可塑性樹脂（PPS樹脂、PBT樹脂）、カーボンナノチューブ、炭素繊維およびガラス繊維を、表1、表2に示す割合でドライブレンドした後、PPS樹脂を用いた場合は320℃、PBT樹脂を用いた場合は260℃の押出条件に設定した2軸スクリー式押出機により溶融混練後ペレタイズした。得られたペレットを乾燥後、射出成形機を用いて、PPS樹脂はシリンダー温度320℃、金型温度130℃、PBT樹脂はシリンダー温度260℃、金型温度6＊

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
PPS樹脂	64	74	64	—	—
PBT樹脂	—	—	—	82	67
カーボンナノチューブ	6	6	8	3	8
炭素繊維	10	20	30	18	88
ガラス繊維	—	—	—	—	—
800MHz電磁波シールド性	(dB)	-25	-28	-41	-95
曲げ強度	(MPa)	188	227	283	147
曲げ弾性率	(GPa)	8.5	17	22	8

【0032】

※ ※【表2】

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
PPS樹脂	80	70	50	80	64	—	—	—
PBT樹脂	—	—	—	—	—	85	75	60
カーボンナノチューブ	—	—	—	10	8	15	30	40
炭素繊維	20	20	50	—	—	—	—	—
ガラス繊維	—	—	—	—	80	—	—	—
800MHz電磁波シールド性	(dB)	-18	-24	-26	-8	-7	-18	-22
曲げ強度	(MPa)	225	210	180	180	195	150	168
曲げ弾性率	(GPa)	14	20	30	5	10	7	10

表1の結果から明らかなように、実施例で得られた熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド材料は、機械特性も高く周波数800MHz以上の電磁波シールド性も十分なレベルで得ることができる。また、実施例で得た熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド材料は、図1に示す実施例3の電磁波シールド性の周波数依存性の結果と同様に、800MHz以上の高い周波数で、電磁波シールド性が向上する挙動を示す。この挙動はカーボンナノチューブと導電性繊維である炭素繊維とを含有する時に特異的に見られる現象である。

【0033】一方、比較例1～8では十分な電磁波シールドレベルを得ることができず、バラツキも多かった。また、ABS樹脂にニッケルと銅メッキを施した成形体では、十分な電磁波シールド性が得られるものの、高周波数領域で性能の低下が見られ、成形した後にメッキ処理を行う必要があることから、作業性に劣るもので

＊0℃の条件で射出成形することにより、所定の特性評価用試験片を得た。得られた各試験片について、曲げ強度、曲げ弾性率を測定した結果を表1、表2に示す。また、150×150×1mm厚角板を射出成形し得られたシールド材料の成形体の電磁波シールドレベルを表1、表2に示す。

【0030】また、実施例3と比較例2、3のシールド材料について、KEC法で電磁波シールド性を測定した結果を図1～3に示す。参考として、ABS樹脂（「トヨラック」T-100）でできた150×150×1mm厚角板に、ニッケルと銅メッキを施した成形体について、実施例3、比較例2、3と同様に電磁波シールド性を測定した結果を図4に示す。

【0031】

【表1】

あった。

【0034】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド材料および成形体は、周波数800MHzの周波数領域で優れた電磁波シールド性を有し、電磁波による障害を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3の電磁波シールド性の周波数依存性の結果を示すチャートである。

【図2】比較例2の電磁波シールド性の周波数依存性の結果を示すチャートである。

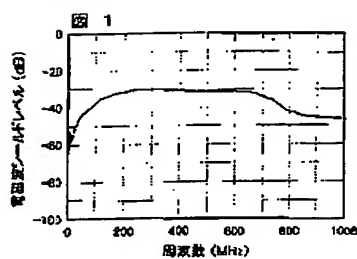
【図3】比較例3の電磁波シールド性の周波数依存性の結果を示すチャートである。

【図4】ABS樹脂成形体にニッケル銅メッキを施したサンプルの電磁波シールド性の周波数依存性の結果を示すチャートである。

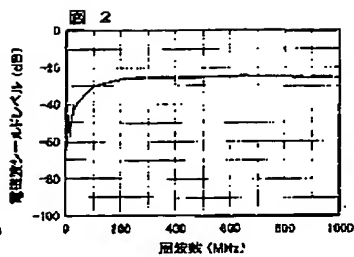
(5)

特開2002-290094

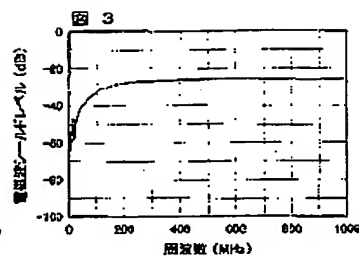
【図1】



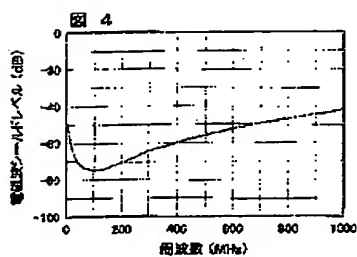
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.
C 0 8 L 101/00

識別記号

F I
C 0 8 L 101/00

5-730-D (参考)

F ターム(参考) 4F071 AA02 AA45 AA62 AB03 AD09
AD01 AF41Y BA01 BB05
BC03
4J002 AA011 BA001 CA001 CF071
CN011 DA016 DA017 DB007
DL007 FA006 FA047 FD010
FD106 FD107 G002 GR02
5E321 BB32 BB33 BB34 BB60 GG05

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-290094

(43)Date of publication of application : 04.10.2002

(51)Int.Cl.

H05K 9/00
C08J 5/00
C08K 7/00
C08K 7/06
C08L101/00

(21)Application number : 2001-089814

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.03.2001

(72)Inventor : SAKAI HIDETOSHI
TANAHASHI TAKASHI
OKITA SHIGERU

(54) ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELDING MATERIAL AND ITS MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electromagnetic wave shielding material exhibiting excellent electromagnetic wave shielding performance for protecting an apparatus against trouble due to electromagnetic wave especially in the high frequency region, and its molding.

SOLUTION: The electromagnetic wave shielding material is composed of a thermoplastic resin material containing specified quantity of carbon nanotube and conductive fibers. Its molding is also provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Electro-magnetic interference sealed materials characterized by consisting of a thermoplastics constituent containing 0.5 - 20 % of the weight of carbon nanotubes, and 5 - 50 % of the weight of conductive fiber.

[Claim 2] the case where said shielding ingredient is used as tabular mold goods with a thickness of 1mm -- KEC -- the electro-magnetic interference sealed materials according to claim 1 characterized by the field strength shielding level in the frequency of 800MHz for which it asked using law being -30dB or less.

[Claim 3] Electro-magnetic interference sealed materials according to claim 1 or 2 characterized by said conductive fiber being a carbon fiber.

[Claim 4] Claims 1-3 are the Plastic solids characterized by consisting of electro-magnetic interference sealed materials of a publication either.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thermoplastics constituent which has electromagnetic wave shielding [outstanding]. It is related with the shielding member which consists of the shielding ingredient and it which are used in more detail in fields, such as a personal digital assistant, electrical machinery electronic equipment, a household-electric-appliances supply, a precision mechanical equipment, medical equipment, and electronic equipment for cars, in order to prevent the failure by the electric wave.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the modern society by which computerization is advanced, from the need for informational efficient transfer, the mainstream of informational processing shifts to a digital method from an analog form, and a digital method is being established by the end of today. In information processing by this digital method, for the purpose of the densification of the further information, high-frequency-ization of an electronic circuitry etc. is advanced and more advanced computerization is attained.

[0003] Generally, since a noise is generated with the clock frequency used but on the other hand the signal level used is low, it is easy to be influenced by the foreign electromagnetic wave noise in a digital circuit. For this reason, it can be said that the electronic equipment using a digital circuit hides possibility that an electromagnetic wave noise will cause malfunction easily.

[0004] Since it is above, in the device having electric electronic parts, the cure of making it not take out an electromagnetic wave noise and not influenced [both] of a foreign electromagnetic wave noise is demanded. Although the cure on an electronic circuitry is also required about the cure against an electromagnetic wave noise, there are many views of shielding an electromagnetic wave with a case, a shielding plate, etc. which contain electric electronic parts.

[0005] As the main technique, the approach of using conductive resin as shielding material, the method of performing metal plating, metal vacuum evaporatio, electric conduction paint, etc. to a resin production form, etc. are proposed.

[0006] However, although the approach of shielding with the above-mentioned conductive resin is the approach of mixing and fabricating conductive matter, such as carbon fiber metallurgy group fiber, to resin, since the conductive matter is covered by the resin of an insulator, sufficient conductivity is not acquired. Moreover, by these approaches, although sufficient conductivity is acquired, the conductive matter is added so much utterly or how to lengthen fiber length of a carbon fiber etc. is considered, when electromagnetic wave shielding [more advanced] is required, still sufficient improvement effect is not accepted, either.

[0007] Moreover, according to the approach of giving metal plating, metal vacuum evaporatio, conductive coating material, etc. to a resin production form, the outstanding shielding effect is obtained, but since the shielding effect which should be satisfied unless sufficient thickness is formed is not obtained, therefore floor to floor time becomes long or a routing increases, workability, processing cost, etc. pose a problem. Furthermore, in the low frequency field, even if sufficient effectiveness is seen, if it becomes a RF field near 800MHz, it also has the property in which a shielding property falls.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention solves the conventional problem mentioned above, has electromagnetic wave shielding [which excelled for preventing the failure of the device by the electromagnetic wave], and is to offer the Plastic solid which consists of electro-magnetic interference sealed materials which consist of a thermoplastics constituent which was especially excellent in the shielding nature of a RF field, and it.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the electro-magnetic interference sealed materials of this invention are characterized by consisting of a thermoplastics constituent containing 0.5 - 20 % of the weight of carbon nanotubes, and 5 - 50 % of the weight of conductive fiber.

[0010] In addition, the case where said shielding ingredient is used as tabular mold goods with a thickness of 1mm in the electro-magnetic interference sealed materials of this invention -- KEC -- it is mentioned as desirable conditions that the field strength shielding level in the frequency of 800MHz for which it asked using law is -30dB or less, and that said conductive fiber is [each of] a carbon fiber.

[0011] Moreover, the Plastic solid of this invention is characterized by consisting of the above-mentioned electro-magnetic interference sealed materials.

[0012]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in full detail below.

[0013] There is especially no limit in the thermoplastics used in this invention. Specifically Olefin system resin, such as polyethylene, polypropylene, polystyrene, ethylene / alpha olefin copolymer, Syndiotactic polystyrene, an AS resin (AKURIRO 2 tolyl / styrene copolymer), ABS plastics (acrylonitrile / styrene / butadiene copolymer), Aliphatic series system polyamides and these copolymers, such as styrene resin, such as HIPS (high impact polystyrene), nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 612, Nylon 11, and Nylon 12, 6T/T / T / 610 and 61 / 6T [66 and 61, [66 and 6T] [6 and 6T] [12 and 6T] 6 T-systems or 61 system copolymers (6T a hexamethylene terephthalate unit), such as 6T / 61/66 Nylon system resin, like 61 expresses a hexamethylene isophthalate unit, Polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylene 2, 6-naphthalate, Polybutylene 2, 6-naphthalate, PORIE ylene isophthalate, Non-liquid crystal polyester system resin and these copolymers, such as polybutylene isophthalate, Liquid crystal polyester, the poly aryene sulfide represented by the polyphenylene sulfide, Although a polycarbonate, polysulfone, polyether sulphone, polyether imide, polyamidoimide, a polyether ketone, a polyether ether ketone, polyacetal (a homopolymer, copolymer), etc. are mentioned The polyethylene which is excellent in a fluidity when it is going to obtain light-gage mold goods especially, Polypropylene, nylon 6, Nylon 66, 6T/T / 6T [6 and 61, [66 and 6T] Crystalline thermoplastics, such as 6T / 61/66, polyethylene

terephthalate, polybutylene terephthalate, liquid crystal polyester, a polyphenylene sulfide, and polyacetal (a homopolymer, copolymer), is used preferably.

[0014] The carbon nanotube used by this invention is the ingredient with which the monolayer structures which the carbon hex-steel side closed in the shape of a cylinder, or such cylinder structures had multilayer structure arranged in the shape of a nest. Even if the carbon nanotube consists of only monolayer structures, it may consist of only multilayer structure, and even if monolayer structure and multilayer structure are intermingled, it is not cared about. Moreover, the carbon material which has the structure of a carbon nanotube partially can also be used. In addition, it may be called by name called a graphite fibril nanotube besides a name called a carbon nanotube.

[0015] A carbon nanotube generates arc discharge for example, between carbon electrodes, and can be manufactured using heating, the approach of making it sublimate, and a transition-metals system catalyst by the approach of carbonizing a hydrocarbon by the gaseous phase under reducing atmosphere etc. by irradiating a laser beam at the approach and silicon carbide which are grown up into the cathode surface of an electrode pattern. Anything of a gestalt can be used although the size and the gestalt of a carbon nanotube which are acquired by the difference in the manufacture approach change.

[0016] As for the loadings of the carbon nanotube in this invention, it is desirable that it is the viewpoint of the fluidity at the time of shaping, the specific gravity of the mold goods obtained and reinforcement, and shielding nature to 0.5 - 20% of the weight of the whole thermoplastics constituent. It is 1 - 15 % of the weight more preferably.

[0017] If it is fiber which has conductivity as conductive fiber used in this invention, there will be especially no constraint and the fiber which plated the metal to metal fibers, such as copper, nickel, and silver, the carbon fiber, and a glass fiber and a carbon fiber will be mentioned. Especially, a carbon fiber is preferably used in that it excels in a concordance easy with a carbon nanotube.

[0018] There is especially no constraint in the carbon fiber used by this invention, it is possible to use the pitch based carbon fiber which uses as a raw material the pitch which is the residue at the time of petroleum refining, the polyacrylonitrile (PAN) system carbon fiber which uses the Pori acrylic fiber as a raw material, and the diameter of 0.5-15 micrometers and tensile strength are mentioned for the diameter of fiber as what has 1 - 7GPa and a modulus of elasticity in tension suitable [the carbon fiber of 40-400GPa].

[0019] From the field of the appearance on machine physical properties, a moldability, and the front face of a Plastic solid, the loadings of the conductive fiber in the thermoplastics constituent in this invention are 5 - 50% of the weight of the whole thermoplastics constituent, and are 10 - 40 % of the weight preferably. Since the surface appearance of about [that a moldability (fluidity) worsens] and a Plastic solid will also get worse if many [if there is too little electric conduction fiber, the shielding property and machine physical properties of sufficient electromagnetic wave will not be acquired, and / too], it is not desirable.

[0020] In this invention, it is desirable still more desirable that the weighted mean fiber length (Lw) of the electric conduction fiber which exists in the electromagnetic wave shielding member which consists of a thermoplastics constituent, and the relation (Lw/d) with the path (d) of this electric conduction fiber are 10-150, and it is especially recommended in respect of the appearance on mechanical physical properties, conductivity, a moldability, and the front face of a Plastic solid 15-100, and that it is 20-75 preferably.

[0021] The electric conduction fiber length and the diameter of fiber of the electromagnetic wave shielding member which consists of a thermoplastics constituent can be measured by microscope observation about 1000 electric conduction fiber of arbitration from the ash content which the Plastic solid was burned under 500 degree-Cx 5-hour argon gas ambient atmosphere, and remained. In addition, the weighted mean fiber length (Lw) of fiber is expressed with the following type (1).

Weighted mean fiber length (Lw) = $\frac{\sum (\rho_i \cdot L_i^2)}{\sum (\rho_i \cdot L_i)}$ (1)

However, the consistency r of rho:electric-conduction fiber: The die length of the electric conduction fiber of eye radius L_i:i watch of electric conduction fiber.

[0022] moreover, to the thermoplastics constituent which constitutes the electromagnetic wave shielding member of this invention In the range which does not spoil machine physical properties, a moldability, a surface appearance, etc., an antioxidant, The modifier of thermoplastics, such as a heat-resistant agent and a flame retarder, and a glass fiber, titanite-acid KARIWISUKA, A zinc-oxide whisker, a boric acid aluminum whisker, an aramid fiber, an alumina fiber, Fibrous bulking agents, such as silicon carbide fiber, ceramic fiber, an asbestos fiber, stone KOU fiber, and a metal fiber, A WARASUTE night, a zeolite, a sericite, a kaolin, talc, a mica, Silicate, such as clay, pyrophyllite, a bentonite, asbestos, talc, and alumina silicate, An alumina, oxidization silicon, magnesium oxide, a zirconium dioxide, titanium oxide, Carbonates, such as metallic compounds, such as an iron oxide, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, and a dolomite, Sulfates, such as a calcium sulfate and a barium sulfate, a magnesium hydroxide, Hydroxides, such as a calcium hydroxide and an aluminum hydroxide, a glass bead, It is also possible to blend un-fibrous bulking agents, such as a ceramic bead, boron nitride, silicon carbide, and a silica, these may be hollow and it is also possible to use together two or more kinds of these bulking agents further.

[0023] Although there is especially no limit in the preparation approach of the thermoplastics product used by this invention, the approach of supplying the mixture of a raw material to usually well-known melting mixers, such as a monopodium or a biaxial extruder, a Banbury mixer, a kneader, and a roll mill, and kneading it at the temperature of 180-450 degrees C etc. can be mentioned as an example. Moreover, there is especially no limit also in the mixed-sequence foreword of a raw material, and which approaches, such as the approach of carrying out melting kneading by the above-mentioned approach after blending the raw material of the approach of carrying out melting kneading by the above-mentioned approach after blending all raw materials part, and blending the further remaining raw material and carrying out melting kneading, or the approach of using a side feeder for some raw materials during melting kneading with the extruder of an after [combination] monopodium or two shafts, and mixing the remaining raw material, may use. Moreover, about a little additive component, after kneading and pelletizing other components by the above-mentioned approach etc., of course, it is also possible to add before shaping and to present shaping.

[0024] the shielding ingredient which covers the electromagnetic wave which consists of a thermoplastics constituent used by this invention -- various kinds, such as injection molding, extrusion molding, compression molding, blow forming, and injection compression molding, -- it is possible to acquire a Plastic solid by the well-known fabricating method, and fabricating with injection molding especially is desirable.

[0025] The electro-magnetic interference sealed materials which consist of a thermoplastics constituent obtained in this way are the descriptions with big having the shielding nature higher than a field with a frequency [of an electromagnetic wave] of less than 800MHz in a field 800MHz or more.

[0026] the shielding level of field strength -- KEC -- using the equipment of law, in thickness, it is made 1mm tabular mold goods (let size of length and width be the predetermined size in a measuring device), and is measured, and the electro-magnetic interference sealed materials of this invention are determined by the approach expressed by the following formula (2). It installs and, specifically, asks for tabular mold goods with a thickness of 1mm it is thin from the shielding ingredient of this invention so that the source of electric-field dispatch and the source of electric-field reception may be intercepted. In many cases, the electro-magnetic interference

sealed materials of this invention can attain [in / it is possible to decrease field strength and / a more desirable mode] the level of -35dB or less to -30dB or less in a field with a frequency of 800MHz. If electromagnetic wave shielding level is smaller than the above-mentioned upper limit, an electromagnetic wave can fully be covered.

[0027]

Field strength shielding level (dB) = $20 \log (E1/E0)$ (2)

However, E0: Level of the source of electric-field reception when not placing shielding material (V/m)

E1: Level of the source of electric-field reception at the time of placing shielding material (V/m).

[0028] The electro-magnetic interference sealed materials of this invention are suitably used as a Plastic solid of electromagnetic wave shielding components, such as the personal digital assistant with which we are anxious about malfunction of the device by the electromagnetic wave, or the bad influence to the body, electrical machinery electronic equipment, a household-electric-appliances supply, a precision mechanical equipment, medical equipment, and electronic equipment for cars.

[0029]

[Example] An example is shown below and this invention is explained to it still more concretely. The flexural strength and the bending elastic modulus which are described in an example and the example of a comparison were measured according to ASTM-D790. electromagnetic wave shielding -- the shielding property of electric field -- KEC -- it measured by law (Maby ANRITSU CORP. 8602B).

[The example 1 of reference]

(Manufacture of PPS) 4.67kg (25 mols of specific hydrosulfides) of specific hydrosulfide water solutions, 2kg (25 mols of sodium hydroxides) of 50% sodium hydroxides, and 8kg (it omits Following NMP.) of N-methyl-2-pyrrolidones were taught to the autoclave with an agitator, the temperature up was carried out gradually, agitating, and distillate water 4.1L containing 3.8kg of water was removed. 1 and 4-dichlorobenzene 3.75kg (25.5 mols) and NMP2kg were added to residual mixture, and it heated at 230 degrees C for 1 hour. With warm water, the resultant was thrown in after 5 times washing in 90 degrees C and acetic-acid water-solution 25L of pH4, and was agitated for 1 hour. Polyphenylene sulfide resin was filtered, and after 90-degree C ion exchange water washed until pH of filtrate was set to 7, the vacuum drying was carried out at 80 degrees C for 24 hours. After carbonizing the melt flow rate (MFR) when measuring by the temperature of 316 degrees C, and 20g of loads using die length of 31.75mm, and the orifice of 2.10mm of diameters at 870g / 10min, and 450-500 degrees C, the amount of ash content residues at the time of making it ash at 538 degrees C for 6 hours was 0.19 % of the weight.

On 7mm of diameters of [the example 2 of reference] (manufacture of a carbon nanotube), and the stick made from graphite with a die length of 48mm, along with the medial axis, 3mm of diameters and a hole with a depth of 29mm were made from the tip, the mixed powder of rhodium:platinum:graphite=5:5:2 was put in this hole, and the anode plate for carbon nanotube manufacture was created. On the other hand, 14mm of diameters and the cathode with a die length of 31mm which consist of graphite of purity 99.998% were created. These electrodes were installed into the vacuum chamber, the interior of a chamber was permuted by gaseous helium of 99.9% of purity, and DC arc discharge was performed. Spacing of an anode plate and cathode was always controlled to 1-2mm, and it discharged by pressure 600torr and current 70A. The carbon nanotube generated on cathode was taken out. The carbon nanotube which consists of a graphite layer of a monolayer with the bore of 5nm, an outer diameter [of 10nm], and a die length of 1-10 micrometers and a double layer was obtained.

[The compounding agent used in the example and the example of a comparison]

PPS resin: -- PPS resin PBT resin: obtained by the manufacture approach of the above-mentioned example 1 of reference --

"TOREKON" -- 1401X31 (Toray Industries make)

carbon nanotube: -- carbon nanotube conductivity fiber: obtained by the manufacture approach of the above-mentioned example 2 of reference -- a carbon fiber -- "a trading card" -- a chopped strand (Toray Industries make) with T-300SC, 6 micrometers [of diameters of average fiber], and a die length of 10mm

Glass fiber: TN717, 13 micrometers of diameters of average fiber, a chopped strand with a die length of 10mm (NEC glass).

After carrying out dryblend at a rate which shows examples 1-5, [examples 1-8 of comparison] thermoplastics (PPS resin, PBT resin), a carbon nanotube, a carbon fiber, and a glass fiber in Table 1 and Table 2, when PPS resin was used and 320 degrees C and PBT resin were used, it pelletized after melting kneading with the biaxial screw-type extruder set as 260-degree C extrusion conditions. PPS resin obtained the predetermined test piece for characterization after drying the obtained pellet using the injection molding machine by carrying out injection molding of the cylinder temperature of 320 degrees C, the die temperature of 130 degrees C, and the PBT resin on conditions with 260 degrees C [of cylinder temperatures], and a die temperature of 60 degrees C. About each obtained test piece, the result of having measured flexural strength and a bending elastic modulus is shown in Table 1 and Table 2. Moreover, the electromagnetic wave shielding level of the Plastic solid of the shielding ingredient by which injection molding might be carried out in 150x150x1mm thickness corner guard is shown in Table 1 and Table 2.

[0030] moreover -- the shielding ingredient of an example 3 and the examples 2 and 3 of a comparison -- KEC -- the result of having measured electromagnetic wave shielding by law is shown in drawing 1-3. The result of having measured electromagnetic wave shielding like an example 3 and the examples 2 and 3 of a comparison about the Plastic solid which performed nickel and coppering to 150x150x1mm thickness corner guard made with ABS plastics ("Toyo Lack" T-100) as reference is shown in drawing 4.

[0031]

[Table 1]

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
PPS樹脂		84	74	64	—	—
PBT樹脂		—	—	—	82	67
カーボンナノチューブ		6	6	6	3	3
炭素繊維		10	20	30	15	30
ガラス繊維		—	—	—	—	—
800MHz電磁波シールド性	(dB)	-38	-38	-41	-35	-38
曲げ強度	(MPa)	188	227	263	147	226
曲げ弾性率	(GPa)	6.5	17	22	8	17

[0032]

[Table 2]

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
PPS樹脂	80	70	50	90	64	—	—	—
PBT樹脂	—	—	—	—	—	85	70	80
カーボンナノチューブ	—	—	—	10	6	15	30	40
炭素繊維	20	30	50	—	—	—	—	—
ガラス繊維	—	—	—	—	30	—	—	—
800MHz電磁波シールド性 (dB)	-18	-24	-26	-8	-7	-10	-18	-22
曲げ強度 (MPa)	225	260	280	180	205	150	230	252
曲げ弾性率 (GPa)	14	20	30	5	10	7	18	20

The electro-magnetic interference sealed materials which consist of a thermoplastics constituent obtained in the example can be obtained on level also with electromagnetic wave shielding [with a frequency of 800MHz or more / sufficient] also with a high mechanical characteristic so that clearly from the result of Table 1. Moreover, like the result of the example 3 shown in drawing 1 R 1 frequency dependent [electromagnetic wave shielding], the electro-magnetic interference sealed materials which consist of a thermoplastics constituent obtained in the example are 800MHz or more in high frequency, and show the behavior electromagnetic wave shielding [whose] improves. This behavior is a phenomenon seen specifically, when a carbon nanotube and the carbon fiber which is conductive fiber are contained.

[0033] On the other hand, electromagnetic wave shielding level sufficient in the examples 1-8 of a comparison could not be obtained, but there was also much variation. Moreover, performance degradation was seen in the high-frequency field, and although electromagnetic wave shielding [for ABS plastics / sufficient in the Plastic solid which performed nickel and coppering] was obtained, since it was necessary to perform a plating processing stroke after fabricating, it was a thing inferior to workability.

[0034]

[Effect of the Invention] The electro-magnetic interference sealed materials and the Plastic solid which consist of a thermoplastics constituent of this invention have electromagnetic wave shielding [excellent in the frequency domain with a frequency of 800MHz], and can prevent the failure by the electromagnetic wave.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the chart which shows the result of an example 3 frequency dependent [electromagnetic wave shielding].

[Drawing 2] It is the chart which shows the result of the example 2 of a comparison frequency dependent [electromagnetic wave shielding].

[Drawing 3] It is the chart which shows the result of the example 3 of a comparison frequency dependent [electromagnetic wave shielding].

[Drawing 4] It is the chart which shows the result of the sample which performed nickel coppering frequency dependent [electromagnetic wave shielding] to an ABS-plastics Plastic solid.

[Translation done.]

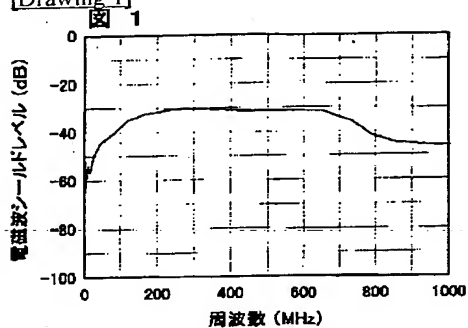
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

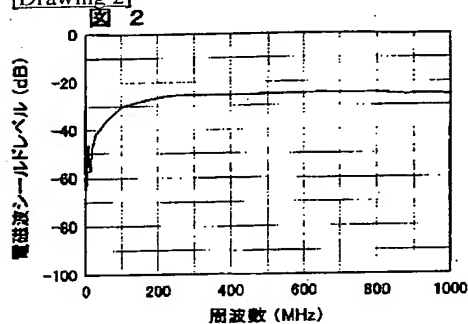
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

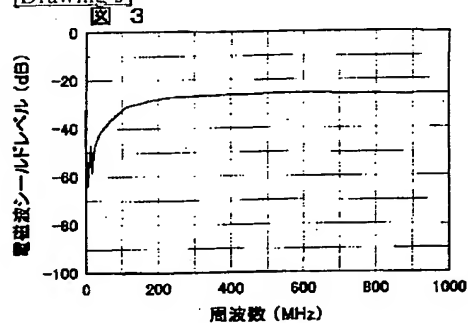
[Drawing 1]



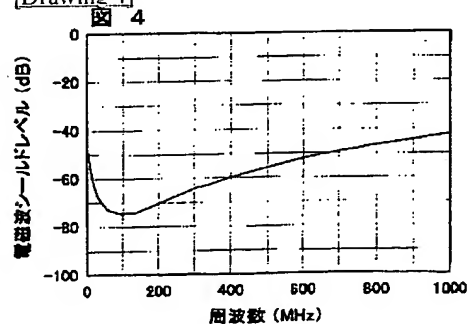
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.